

Docket No.: 50195-405

PATENT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of : Customer Number: 20277  
: Confirmation Number:  
Yasuhiko OHSAWA, et al. :  
Serial No.: Group Art Unit:  
: Examiner: Unknown  
Filed: December 03, 2003 :  
For: ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY HAVING GEL POLYMER ELECTROLYTE,  
METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND SECONDARY BATTERY

**CLAIM OF PRIORITY AND**  
**TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-018631, filed January 28, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

*Robert L. Price*

Robert L. Price

Registration No. 22,685

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 RLP:tlb  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: December 3, 2003**

50195-405  
OHSAWA et al.  
December 3, 2003

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  1月28日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-018631  
Application Number:

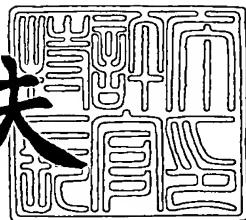
[ST. 10/C] :      [JP2003-018631]

出願人      日産自動車株式会社  
Applicant(s):

2003年10月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-02595

【提出日】 平成15年 1月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 4/62

H01M 10/40

H01M 2/22

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

【氏名】 大澤 康彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

【氏名】 久光 泰成

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100110995**【弁理士】****【氏名又は名称】** 奈良 泰男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100111464**【弁理士】****【氏名又は名称】** 斎藤 悅子**【選任した代理人】****【識別番号】** 100114649**【弁理士】****【氏名又は名称】** 宇谷 勝幸**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 001719**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゲルポリマー電解質を備える二次電池用電極およびその製造方法、ならびに、二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体と、前記集電体上に形成された活物質層とを有する、ゲルポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、

前記活物質層は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する第1活物質層成分と、前記第1活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子を有する第2活物質層成分とからなる、二次電池用電極。

【請求項 2】 前記第2活物質層成分は、ゲル状であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用電極。

【請求項 3】 前記第1活物質層成分中の前記バインダーおよび前記極性高分子の総量が、前記電極活物質の質量に対して5～30質量%の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池用電極。

【請求項 4】 前記第1活物質層成分中の前記極性高分子の量が、前記第1活物質層中の前記極性高分子および前記バインダーの総質量に対して3～70質量%の範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用電極。

【請求項 5】 前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、または、フッ化ビニリデンとフッ化ビニリデンと共に重合しうる化合物との共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用電極。

【請求項 6】 前記第1活物質層成分および前記第2活物質層成分に含まれる前記極性高分子は、架橋性の官能基によって架橋されたポリエーテルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用電極。

【請求項 7】 前記電極活物質は、カーボン材料であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用電極。

【請求項 8】 電極活物質、バインダー、および極性高分子を有するスラリーを、集電体上に塗布する段階と、

塗布された前記スラリーを乾燥させて、活物質層前駆体を得る段階と、

前記活物質層前駆体の空隙に、極性高分子を有する溶液を供給する段階と、  
前記溶液をゲル化させて、活物質層を得る段階と、  
を含む、ゲルポリマー電解質を有する二次電池用電極の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極を有する二次電池。

【請求項 10】 バイポーラ電池である、請求項 9 に記載の二次電池。

【請求項 11】 請求項 9 または 10 に記載の二次電池を搭載してなる車両

。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ゲルポリマー電解質を有する二次電池用の電極に関する。より詳しくは、本発明は、電極における活物質層の改良に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

地球環境汚染および地球温暖化の問題に対処するため、電気自動車やハイブリッド自動車への関心が高まっている。これらの動力源の一つとして、リチウム二次電池が広く開発されている。

##### 【0003】

リチウム二次電池においては、サイクル特性、エネルギー密度、出力密度等の特性が重要である。例えば、サイクル特性に劣るリチウム二次電池は、徐々に充放電容量が低下し、生涯発電量が少ない。リチウム二次電池が車両の動力源として用いられる場合には、この問題は重大である。なぜならば、通常は数年以上用いられる車両においては、サイクル特性の不足は、車両に対する信頼性に大きく影響するからである。このため、サイクル特性を最大限高めることが、所望されている。

##### 【0004】

リチウム二次電池のサイクル特性を向上させる技術としては、集電体上に形成される活物質層の構成を改善する技術が提案されている。例えば、電極活物質と

バインダーとからなる活物質層において、バインダーとしてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体と併用することによって、サイクル特性を向上させる技術が提案されている（特許文献1参照）。

### 【0005】

しかしながら、前述の通り、サイクル特性は電池が搭載された装置に対する信頼性に大きく影響するものであり、サイクル特性を向上させる、さらなる手段の開発が所望されている。

### 【0006】

#### 【特許文献1】

特開2000-133270号公報

### 【0007】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させうる手段を提供することである。

### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体と、前記集電体上に形成された活物質層とを有する、ゲルポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、前記活物質層は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する第1活物質層成分と、前記第1活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子を有する第2活物質層成分とからなる、二次電池用電極である。

### 【0009】

#### 【発明の効果】

本発明の二次電池用電極は、活物質層が、第1活物質層成分と第2活物質層成分とから構成される。そして、第1活物質層成分は、バインダーに加えて、極性高分子を含む。第2活物質層成分は、極性高分子を有する。このような構成を有すると、充放電の繰り返しに伴う電池容量の低下を防止しうる。したがって、本発明の二次電池用電極を用いた二次電池は、優れたサイクル特性を有し、二次電池を搭載する装置の耐久性が向上する。例えば、本発明の電極を用いた二次電池

が車両の動力源として用いられる場合には、長期間に渡って車両の充放電容量を維持できる。このように、本発明は、二次電池を搭載する装置に対する信頼性を高めるために、大きく寄与しうる。

### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の第1は、集電体と、前記集電体上に形成された活物質層とを有する、ゲルポリマー電解質を備える二次電池用電極であって、前記活物質層は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する第1活物質層成分と、前記第1活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子を有する第2活物質層成分とかなる、二次電池用電極である。なお、ここで「ゲルポリマー電解質を備える二次電池用電極」とは、本発明の電極がゲルポリマー電解質を備える二次電池に用いられる電極であることを意味する。したがって、本発明の電極は、ゲルポリマー電解質を必須に含むものではない。

### 【0011】

なお、一般に、電池においては、電解質相にリチウム塩等の電解質を含有させることでその電池としての機能が発現する。本発明においても、電極中の極性高分子中にリチウム塩等の電解質を含むと、電池全体の特性が向上する。しかし、電池の製造段階初期に電極の極性高分子にリチウム塩を含まなくとも、製造工程中にセパレータである高分子電解質層にリチウム塩を含ませてから、セパレータと電極とを張り合わせれば、リチウム塩が電極内部の極性高分子中に拡散していき、結果として極性高分子中にリチウム塩が含有される。したがって、リチウム塩のような電解質を極性高分子中に含まない電極を用いて、極性高分子中にリチウム塩が含有される二次電池が製造されうる。本発明の電極は、リチウム塩のような電解質を含んでもよいし、含まなくともよい。

### 【0012】

まず、本発明の電極の構造について、図面を参照して説明する。なお、本発明においては、説明の都合上、図面が誇張されており、本発明の技術的範囲は、図面に掲示する形態に限定されない。また、図面以外の実施形態も採用されうる。

### 【0013】

図1は、本発明の二次電池用電極100の断面模式図である。集電体102上には、活物質層104が形成される。活物質層104は、第1活物質層成分106および第2活物質層成分108から構成される。

#### 【0014】

第1活物質層成分106は、電極活物質110、バインダー、および極性高分子を有する。電極活物質110は、電極上で比較的容易に電子授受を行う物質であり、実際的に充放電反応に寄与する化合物である。電極活物質はバインダーにより保持され、集電体上に活物質層が形成された電極構造が維持される。従来の電池においても、電極活物質を保持するためには、バインダーが用いられていた。本発明の二次電池用電極においては、バインダーに加えて、極性高分子が活物質層を保持する第1活物質層成分中に含まれる。かような構成を有すると、電池のサイクル特性が向上する。また、第1活物質層成分中に含まれる極性高分子は、イオン伝導性を確保する作用も果たしていると考えられる。このため、場合によっては、電極の反応性が向上し、二次電池の電池特性も向上させうる。

#### 【0015】

極性高分子を含ませることによってサイクル特性が向上するメカニズムは定かではないが、第1活物質層成分におけるバインダーと極性高分子とのミクロ相分離が、サイクル特性に影響しているのではないかと推測される。電解液の活物質表面への浸透性向上と、活物質付近での電解液保持性が向上し、これらがサイクル特性向上に寄与しているのではないかと考えられる。ただし、本発明の技術的範囲は、かのようなメカニズムを発現する電極に限定されない。また、本発明の実施にあたっては、他のサイクル特性向上手段と併用しても、勿論よい。他のサイクル特性向上手段を本発明とを併用することによって、サイクル特性のよりいつそうの向上が図れる。

#### 【0016】

第2活物質層成分108は、第1活物質層成分106の間に存在する空隙に充填される成分である。第2活物質層成分108は、極性高分子を有する。第1活物質層成分106の間に存在する空隙に、第2活性成分108を配置することによって、イオン伝導性が向上されうる。

### 【0017】

本発明の二次電池用電極は、ゲルポリマー電解質を電解質として含む二次電池に適用される。つまり、電解液がゲル化されたポリマーから構成される。第1活物質層成分106の間に充填される第2活物質層成分108は、固体状であってもよいし、ゲル状であってもよい。電極におけるイオン伝導性を向上させて、二次電池の出力を高めるためには、第2活物質層成分は好ましくはゲル状である。第2活物質層成分108を、第1活物質層成分106の空隙に充填するには、極性高分子を含む溶液を空隙に注入し、その後、溶液をゲル化させる手段が採用されうる。

### 【0018】

次に、本発明の二次電池用電極の構成について、説明する。なお、本発明の二次電池用電極は、活物質層が第1活物質層成分および第2活物質層成分からなり、極性高分子が第1活物質層成分に含まれることを特徴とする。集電体、電極活物質、バインダー、リチウム塩、その他必要に応じて添加される化合物の選択については、特に限定されない。公知の知見に基づいて、使用用途に応じて適宜化合物を選択すればよい。本発明の二次電池用電極は、正極および負極の双方に適用可能であるが、本発明の二次電池用電極が正極であれば、集電体および電極活物質として、正極集電体および正極電極活物質として作用することが知られている化合物を適用すればよい。

### 【0019】

集電体は、リチウム二次電池に使用されている各種公知の材料を用いることができ、具体的には、正極集電体としてはアルミニウム箔が、負極集電体としてはニッケル箔、ステンレス箔、銅箔などが挙げられる。これら以外の集電体を用いても良い。本発明の二次電池用電極は、バイポーラ電池に用いられてもよい。

### 【0020】

集電体上には、活物質層が形成される。活物質層は、充放電反応の中心を担う電極活物質を含む層である。本発明においては、活物質層は、図1に示すように、第1活物質層成分と第2活物質層成分とからなる。

### 【0021】

第1活物質層成分は、電極活物質、バインダーおよび極性高分子を有する。電

極活物質は、リチウムイオンの授受を通して、充放電を可能にする物質である。

### 【0022】

正極電極活物質としては、リチウム金属酸化物、リチウム金属酸化物の一部を他の元素で置換した複合酸化物、マンガン酸化物、リチウム金属など各種公知の正極電極活物質が使用されうる。具体的には、リチウム金属酸化物としては  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{FeO}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$  等が挙げられ、リチウム金属酸化物の一部を他の元素で置換した複合酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $\text{M}$ は  $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{V}$ など) や  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  ( $\text{M}$ は  $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ など) 等が挙げられる。マンガン酸化物としては  $\lambda-\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  の複合体、三成分複合酸化物である  $\text{MnO}_2 \cdot x \text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x \leq 0.3$ ) 等が挙げられる。

### 【0023】

負極電極活物質としては、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラファイト、活性炭などのカーボン材料、 $\text{SnB}_x\text{PyO}_z$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiTi}_x\text{O}_y$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Ny}$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Ny}$ などの金属酸化物などを単独または混合して使用できる。ここで、カーボン材料とは炭素を主成分とする材料をいう。ハードカーボンとは  $3000^{\circ}\text{C}$  で熱処理しても黒鉛化しないカーボン材料をいい、ソフトカーボンとは  $2800 \sim 3000^{\circ}\text{C}$  で熱処理した際に黒鉛化するカーボン材料をいう。ハードカーボンは、フラン樹脂や、 $0.6 \sim 0.8$  の  $\text{H}/\text{C}$  原子比を有する石油ピッチに酸素架橋した有機材料を出発原料とする方法など各種公知の方法によって、製造されうる。ソフトカーボンは、石炭、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテートまたはポリビニルブチラートなどの高分子化合物、およびピッチ等を出発原料とする方法など各種公知の方法によって、製造されうる。

### 【0024】

負極電極活物質の中では、カーボン材料が好ましい。負極電極活物質としてカーボン材料が用いられると、サイクル特性を効果的に向上させうる。すなわち、本発明の二次電池用電極においては、電極活物質がカーボン材料であることが好ましい。電極活物質としてカーボン材料が好ましい理由は定かではないが、カーボン材料を用いると、バインダーおよび極性高分子を含む第1活物質層成分にお

いて、バインダーによって電極活物質を保持する機能が、効果的になると推測される。

### 【0025】

電極活物質は、バインダーによって保持される。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などが挙げられる。2種以上のバインダーを併用してもよい。サイクル特性向上の観点からは、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンと共重合しうる化合物との共重合体が好ましい。フッ化ビニリデンと共重合しうる化合物としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレンなどが挙げられる。

### 【0026】

第1活物質層成分には、極性高分子が含まれる。本願において極性高分子とは、極性基を有する高分子を意味する。極性基とは、官能基を構成する原子の電気陰性度の違いのために電子雲の分布が偏り、正負の電荷の重心が一致しないで双極子を形成する官能基を意味する。極性基の例としては、エーテル基、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ホルミル基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基、エポキシ基、エステル基、カーボネート基、ラクトン基などが挙げられる。極性高分子の例としては、エーテル結合を繰り返し単位中に含むポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニレンカーボネート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。極性高分子としてポリエーテルを用いると、効果的にサイクル特性を向上させうる。場合によつては、2種以上の極性高分子が併用されてもよい。

### 【0027】

極性高分子は、架橋性の官能基によって架橋されていてもよい。架橋性の官能基によって、極性高分子がネットワーク状に連なっていると、電極の高温での機械的安定性が向上する。極性高分子を架橋性の官能基によって架橋するには、電極活物質およびバインダーと共に、架橋性の官能基を有する極性高分子を集電体上に供給し、その後、極性高分子を架橋させればよい。

### 【0028】

第1活物質層成分中に含まれるバインダーおよび極性高分子の量は、電極活物質の質量に応じて、適宜決定される。電極活物質の量に対して、バインダーおよび極性高分子の量が少なすぎると、活物質層の構造が不安定になる。逆に、電極活物質の量に対して、バインダーおよび極性高分子の量が多すぎると、充放電容量が低下する。これらを考慮すると、第1活物質層成分中のバインダーおよび極性高分子の総量が、電極活物質の質量に対して5～30質量%の範囲であることが好ましい。

### 【0029】

また、第1活物質層におけるバインダーと極性高分子との存在比に関しては、極性高分子の含有量が多すぎると、バインダーによる活物質の保持が不十分となり、サイクル特性が低下する恐れがある。逆に、極性高分子の含有量が少なすぎると、極性高分子によるサイクル特性向上の効果が十分得られない恐れがある。これらを考慮すると、第1活物質層成分中の極性高分子の量が、第1活物質層中の極性高分子およびバインダーの総質量に対して3～70質量%の範囲であることが好ましい。

### 【0030】

第1活物質層成分には、他の化合物が含まれていてもよい。例えば、リチウムイオンの伝導性を向上させるために、リチウム塩が含まれる。リチウム塩の具体例としては、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、4フッ化ほう酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、6フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、3フッ化メタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、リチウムビスペクタフルオロエタンスルホニルアミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ )などが挙げられる。カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック等の導電剤が、第1活物質層成分中に含まれてもよい。

### 【0031】

第1活物質層成分の空隙には、第2活物質層成分が配置される。第1活物質層成分の空隙とは、第1活物質層成分の間に存在する、第1活物質層成分でない領域を意味する。ただし、第2活物質層成分は、第1活物質層成分の空隙以外の領

域に存在してもよい。例えば、図1に示すように、第1活物質層成分が、電極外部から見えないように、第2活物質層成分によって被覆されていてもよい。

#### 【0032】

第2活物質層成分には、極性高分子が含まれる。第2活物質性成分に含まれる極性高分子は、第1活物質層成分の説明において定義された通りであるため、ここでは説明を省略する。また、好ましい極性高分子についても、前記同様であるため、ここでは説明を省略する。第1活物質層成分に含まれる極性高分子と、第2活物質層成分に含まれる極性高分子とは、同一であっても異なっていてもよい。第1活物質層成分と第2活物質層成分との界面で生じる弊害を未然に防止するためには、両活物質層成分に含まれる極性高分子が同一であることがよいかもしれない。

#### 【0033】

第2活物質層成分には、他の化合物が含まれていてもよい。例えば、リチウムイオンの伝導性を確保するために、リチウム塩が含まれる。リチウム塩の具体例は、第1活物質層成分における説明と同様であるため、ここでは記載を省略する。第2活物質層成分がゲル状である場合には、第2活物質層成分中には、ゲル状を保持するための成分が配合される。例えば、可塑剤としての有機溶媒が配合される。可塑剤として作用する有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルホルメート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。2種以上の有機溶媒を併用してもよい。

#### 【0034】

また、第2活物質層成分に含まれる極性高分子を架橋するために、必要に応じてアソビスイソブチロニトリル（AIBN）などの重合開始剤が配合される。第2活物質層成分には、バインダーが含まれていてもよいが、電池特性向上させるためには、バインダーは、第1活物質層成分に含まれ、第2活物質層成分には含まれないことが好ましい。

#### 【0035】

第1活物質層成分および第2活物質層成分の存在比については、特に限定されない。電池の出力や充放電容量を確保する観点からは、電極活物質を含む第1活物質層成分の量が多いことが好ましい。活物質層は、まずスラリーを集電体上に塗布して第1活物質層成分を配置し、第1活物質層成分に存在する空隙に第2活物質層成分を供給することによって、形成されうる。このような製造方法を採用すれば、十分な量の電極活物質を集電体上に配置することができ、充放電容量や出力密度に優れる二次電池が得られる。また、スラリーの塗布および乾燥によつて、第1活物質層成分を配置した場合には、得られる第1活物質層成分は、乾燥時に生じた空隙が部分的に生じた形態となる。この空隙に、第2活物質層成分が配置される。空隙の量は、第1活物質層成分を形成するために用いられるスラリー中の電極活物質やバインダーなどの濃度によって影響される。実際に得られる二次電池の充放電容量や出力密度に応じて、濃度は決定すればよい。

### 【0036】

本発明の第2は、本発明の第1の二次電池用電極の製造方法を提供する。即ち、本発明の第2は、電極活物質、バインダー、および極性高分子を有するスラリーを、集電体上に塗布する段階と、塗布された前記スラリーを乾燥させて、活物質層前駆体を得る段階と、前記活物質層前駆体の空隙に、極性高分子を有する溶液を供給する段階と、前記溶液をゲル化させて、活物質層を得る段階とを含む、ゲルポリマー電解質を有する二次電池用電極の製造方法である。本発明の電極の製造方法は、一旦形成した層から不要な成分を除去するなどの手間のかかる処理を経ずとも、サイクル特性に優れる電極を作製しうる。つまり、本発明の製造方法は、作業性に比較的優れる。以下、この製造方法について、説明する。

### 【0037】

まず、第1活物質層に含まれることを所望する電極活物質、バインダー、極性高分子、および必要に応じて他の成分を、溶媒中で混合して、スラリーを調製する。電極活物質、バインダー、極性高分子、および他の成分については、本発明の第1において説明した通りであるので、ここでは説明を省略する。スラリーの溶媒や混合手段は、各種公知の技術を使用すればよく、特に限定されない。例えば、スラリーの溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、

メチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などが用いられ得る。バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを使用した場合はN-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

### 【0038】

スラリーは、集電体上に塗布される。スラリーの塗布手段も特に限定されない。スラリーの塗布は、コーティングなどの通常用いられている手段を用いて行われる。

### 【0039】

集電体上に塗布されたスラリーは、乾燥される。乾燥手段も特に限定されない。電極を製造する際に用いられ得る手段を用いて、スラリーを乾燥させればよい。乾燥時間や乾燥温度は、スラリーの供給量やスラリーの溶媒の揮発速度に応じて決定される。スラリーの乾燥により、集電体上に活性物質層前駆体が形成される。なお、本願において、「活性物質層前駆体」とは、その内部に空隙を有し、該空隙に第2活性物質層成分が供給されることによって、活性物質層となる部材を意味する。つまり、活性物質層前駆体の空隙に第2活性物質層成分が供給されることによって、二次電池のサイクル特性を向上させうる活性物質層が完成する。

### 【0040】

第1活性物質層成分の空隙には、極性高分子、および必要に応じて他の成分からなる溶液が供給される。極性高分子、および他の成分については、本発明の第1において説明した通りであるので、ここでは説明を省略する。他の成分および溶媒は、第2活性物質層成分の態様に応じて決定される。ゲル状の第2活性物質層成分を作製するのであれば、ゲル状の第2活性物質層成分を作製するために好適な成分が配合される。固体の第2活性物質層成分を作製するのであれば、固体の第2活性物質層成分を作製するために好適な成分が配合される。溶液の溶媒も、第2活性物質層成分の態様に応じて決定される。ゲル状の第2活性物質層成分を作製するためには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、メチルホルムアミド、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどの可塑剤が溶媒として用いられる。2種以上の溶媒を組み合わせても

よい。固体の第2活物質層成分を作製するためには、アセトニトリルなどが溶媒として用いられる。

#### 【0041】

溶液の供給手段は特に限定されない。第1活物質層成分をまず集電体上に形成するのであれば、第1活物質層成分に形成される空隙の体積は、種々の条件によって制御できる。従って、アプリケーターやコーティングなどの微量の供給も可能な手段が好適に用いられる。コーティングも用いられる。

#### 【0042】

第1活物質層成分の空隙に供給された溶液は、ゲル化される。ゲル化手段についても、特に限定されない。ゲル化させるには、乾燥機を用いて溶媒を除去する手法が簡便である。ゲル化手段は、供給された溶媒に含まれる化合物に応じて選択される。例えば、極性高分子が架橋性の官能基を有するのであれば、熱重合開始剤や光重合開始剤を配合しておき、加熱または光照射によって、極性高分子を架橋させる。乾燥条件や架橋条件は、溶媒の供給量、溶媒の揮発速度、架橋速度などに応じて決定される。これにより、第1活物質層成分の空隙に、第2活物質層成分が配置された、活物質層が得られる。

#### 【0043】

活物質層は、電池の種類や電極の配置部位に応じて、集電体表面の所望する部位に配置される。電極がバイポーラ電池に用いられるのであれば、集電体の一の面には正極活物質層が形成され、集電体の他の面には負極活物質層が形成される。

#### 【0044】

本発明の第3は、本発明の第1の電極を有する二次電池である。本発明の電極は、正極、負極、バイポーラ電極のいずれにも適用されうる。本発明の電極を、少なくとも1つの電極として含む二次電池は、本発明の技術的範囲に属する。ただし、好ましくは、正極、負極、バイポーラ電極における正極側、またはバイポーラ電極における負極側の少なくとも1つが、全て本発明の電極である。かような構成を採用することにより、サイクル特性を効果的に向上させうる。正極および負極の双方が、本発明の電極であってもよい。

### 【0045】

図2は、二次電池の一実施形態の断面模式図である。二次電池200は、ゲルポリマー電解質を電解質として含む二次電池である。つまり、セパレータとして、ゲルポリマー電解質膜214を用いる二次電池である。正極212は、正極集電体202aおよび正極活物質層204aからなり、負極216は、負極集電体202cおよび負極活物質層204cからなる。サイクル特性を向上させる本発明の効果を大きく発現させるためには、少なくとも負極が本発明の第1の電極であり、かつ、負極活物質がカーボン材料であることが好ましい。

### 【0046】

本発明の二次電池は、バイポーラ電池でありうる。図3は、一般的なバイポーラ電極300の断面図である。バイポーラ電極300においては、一体化されている集電体302の一の面に正極活物質層304aが配置され、他の面に負極活物質層304cが配置されている。換言すれば、正極活物質層304a、集電体302、および負極活物質層304cが、この順序で積層した構造を有する。このバイポーラ電極をゲルポリマー電解質膜をはさんで積層していけばバイポーラ電池を構成できる。通常の電極からなる電池を直列に接続する場合には、正極集電体と負極集電体とを配線などの接続部を介して電気的に接続する。かような電池は、接続部を調整するだけで並列に変更でき、設計変更の点では便利かもしれない。しかし、接続部の抵抗値も小さいながらに当然存在し、出力の低下を招来する。また、電池モジュールの小型化を考えると、かような接続部は相反する要因である。さらに、発電とは直接関係のない接続部は、接続部も含めた電池モジュール全体のエネルギー密度を必然的に低下させる。バイポーラ電極はかような問題を解決する。つまり、直列に接続される電極同士を介在する接続部が存在しないため、接続部の抵抗による出力の低下がない。また、接続部が存在しないため、電池モジュールの小型化が図れる。さらには、接続部が存在しない分、電池モジュール全体のエネルギー密度が向上する。

### 【0047】

本発明の第4は、本発明の第3の二次電池を搭載する車両である。本発明の二次電池は優れたサイクル特性を有する。したがって、本発明の電極を用いた二次

電池が車両の動力源として用いられる場合には、長期間に渡って車両の充放電容量を維持できる。このように、本発明は、車両の信頼性および耐久性の向上に大きく寄与し、電気自動車やハイブリッド自動車のいっそうの汎用化に貢献しうる。

### 【0048】

#### 【実施例】

以下、本発明の効果を、実施例および比較例を用いて説明する。

### 【0049】

#### <実施例1>

##### ・ゲルポリマー電解質膜の作製

まず、1.0モル／リットルの濃度でLiBF<sub>4</sub>を含むプロピレンカーボネート（P C）とエチレンカーボネート（E C）とからなる混合溶媒を調製した。P CとE Cとの体積比は50：50とした。極性高分子として文献記載の方法（J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521参照）に従って合成した架橋性の官能基を3つ有するポリエーテル、および、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（B D K）を、混合溶媒中に加え、ゲル原料溶液を得た。ポリエーテルの添加量は、溶液の総質量に対して3質量%、B D Kの添加量は、極性高分子に1000 ppmとした。得られたゲル原料溶液を厚さ50 μmのポリプロピレンからなる不織布に十分に染み込ませて、ガラス板の間に挟んだ。さらに、ゲル原料溶液を加えて固定し、紫外線を20分間照射して極性高分子を架橋させた。これによりゲルポリマー電解質膜を完成させた。なお、以上の操作はドライアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。

### 【0050】

##### ・カーボン電極の作製

電極活物質、バインダー、および極性高分子を含む、第1活物質層成分用のスラリーをまず調製した。電極活物質としてカーボン材料（平均粒径8 μmのハードカーボン）、バインダーとしてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（D S Cによって測定した融点が140～145°C）、極性高分子として前述の架橋性の官能基を3つ有するポリエーテルをそれぞれ用いた。電極

活物質、バインダー、および極性高分子の質量比は、90:5:5とした。電極活物質、バインダー、および極性高分子の総量に対するバインダーおよび極性高分子の総量は10質量%であった。スラリーは、ホモジナイザーを用いて30分間攪拌した。スラリーの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。第1活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量は50質量%であった。

#### 【0051】

調製したスラリーを、集電体としてのステンレス箔（SUS316L、厚さ20μm）にコーティングを用いて塗布した。次いで、これを80℃程度で乾燥して、集電体表面に活物質層前駆体を形成した。これを50mm×50mm程度に切り出して、更に80℃にて高真空中で1日乾燥した。

#### 【0052】

続いて、アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、ゲル原料溶液を塗布により、活物質層前駆体の空隙にゲル原料溶液を供給した。ゲル原料溶液は、光重合開始材であるBDKの代わりに熱重合開始材のAIBNを用いた以外は、ゲルポリマー電解質膜の調製に用いたゲル原料溶液と同一の構成とした。ゲル原料溶液が供給された活物質層前駆体を、ヒーターを巻いた容器内部で、90℃で5時間保持することにより、カーボン電極を完成させた。

#### 【0053】

##### ・二次電池の作製

正極として前述のカーボン電極、電解質として前述のゲルポリマー電解質、負極としてリチウム金属箔を、準備した。上述の正極はφ=15mmで打ち抜き、ゲルポリマー電解質はφ=18mmで打ち抜いた。

#### 【0054】

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、ゲルポリマー電解質を負極および正極で挟み、二次電池としてのコインセルを作製した。このコインセルについて、充放電試験を実施した。充放電条件は、以下の通りである。充電は0.5Cの定電流一定電圧モードにて5mVまで合計3時間行い、放電レートを3Cとしてカットオフ電圧3Vまで定電流放電を行った。5サイクル充放電を繰り返した時

放電容量は、初期容量に対して92%であった。結果を表1に示す。

### 【0055】

なお、負極は、正極と比べて、相対的に十分過剰な容量を有し、充放電で負極の反応抵抗が多少増加しても、電池の容量には大きな影響はない。従って、ここで作製した二次電池の容量は、主に正極の状態によって決まる。

### 【0056】

#### <実施例2>

第1活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量を25質量%とした以外は、実施例1の手順に準じて、二次電池を作製した。5サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して95%であった。結果を表1に示す。

### 【0057】

#### <実施例3>

第1活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量を12質量%とした以外は、実施例1の手順に準じて、二次電池を作製した。5サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して89%であった。結果を表1に示す。

### 【0058】

#### <実施例4>

第1活物質層成分における、極性高分子およびバインダーの総質量に対する極性高分子の質量を5質量%とした以外は、実施例1の手順に準じて、二次電池を作製した。5サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して85%であった。結果を表1に示す。

### 【0059】

#### <比較例1>

第1活物質層成分の作製において、極性高分子を用いない以外は、実施例1の手順に準じて、二次電池を作製した。5サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して80%であった。

### 【0060】



## &lt;実施例5&gt;

正極として以下の手順により作製した電極を用いて、二次電池を作製した。負極として前述のカーボン電極用いて、ゲルポリマー電解質の製造方法は、実施例1の手順に準じた。

## 【0061】

電極活物質、バインダー、極性高分子、および導電助剤を含む、第1活物質層成分用のスラリーをまず調製した。電極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、バインダーとしてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、極性高分子として実施例1で用いたポリエーテル、導電助剤としてアセチレンブラックをそれぞれ用いた。電極活物質、バインダー、極性高分子、および導電助剤の質量比は、85：7.5：2.5：5とした。スラリーは、ホモジナイザーを用いて30分間攪拌した。スラリーの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。このスラリーを用いて、実施例1の手順に準じて、正極を作製した。

## 【0062】

負極として前述のカーボン電極、電解質として前述のゲルポリマー電解質を準備した。上述の負極はφ=15mmで打ち抜き、ゲルポリマー電解質はφ=18mmで打ち抜いた。正極はφ=14mmで打ち抜いた。

## 【0063】

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、ゲルポリマー電解質を負極および正極で挟み、二次電池としてのコインセルを作製した。電池の単位面積あたりの容量比は負極が3割多くなるようにした。このコインセルについて、充放電試験を実施した。充放電条件は、以下の通りである。充電は0.5Cの定電流一定電圧モードにて4.2Vまで合計3時間行い、放電レートを3Cとしてカットオフ電圧2Vまで定電流放電を行った。5サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して90%であった。結果を表1に示す。

## 【0064】

## &lt;比較例2&gt;

第1活物質層成分の作製において、極性高分子を用いない以外は、実施例5の

手順に準じて、二次電池を作製した。5サイクル充放電を繰り返した時の放電容量は、初期容量に対して75%であった。

## 【0065】

【表1】

極性高分子 バインダー+極性高分子	5サイクル目の放電容量	
	初期容量 (%)	(%)
実施例 1	50	92
実施例 2	25	95
実施例 3	12	89
実施例 4	5	85
比較例 1	0	90
実施例 5	25	80
比較例 2	0	75

## 【0066】

表1に示すように、第1活物質層成分中にバインダーおよび極性高分子を含む電極を用いた二次電池は、極性高分子を第1活物質層成分中に含まない二次電池と比較して、サイクル特性に優れる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の二次電池用電極の断面模式図である。

【図2】 二次電池の一実施形態の断面模式図である。

【図3】 一般的なバイポーラ電極の断面図である。

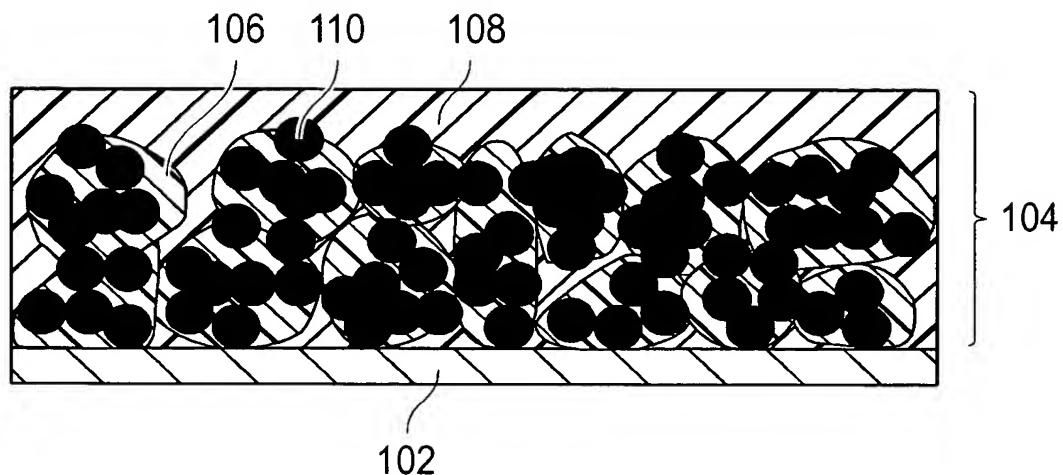
## 【符号の説明】

100…二次電池用電極、102…集電体、104…活物質層、106…第1活物質層成分、108…第2活物質層成分、110…電極活物質、200…二次電池、202a…正極集電体、202c…負極集電体、204a…正極活物質層、204c…負極活物質層、212…正極、214…ゲルポリマー電解質膜、216…負極、300…バイポーラ電極、302…集電体、304a…正極活物質層、304c…負極活物質層。

【書類名】 図面

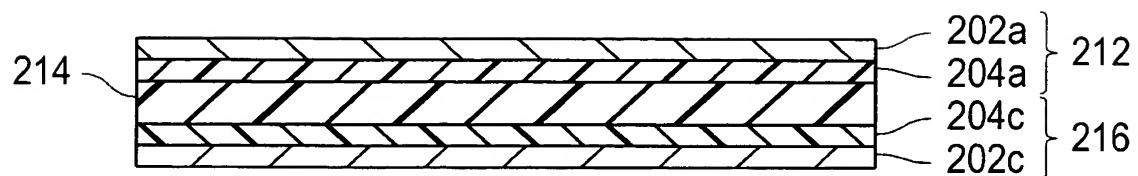
【図 1】

100

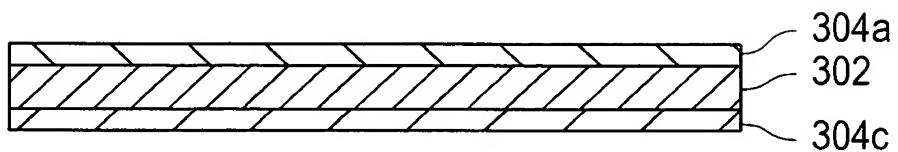


【図 2】

200



【図3】

300

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム二次電池のサイクル特性を向上させうる手段を提供する。

【解決手段】 集電体102と、前記集電体102上に形成された活物質層104とを有する、ゲルポリマー電解質を備える二次電池用電極100であって、前記活物質層104は、電極活物質110、バインダーおよび極性高分子を有する第1活物質層成分106と、前記第1活物質層成分間の空隙に配置されてなる、極性高分子を有する第2活物質層成分108とからなる、二次電池用電極によって、上記課題は解決される。

【選択図】 図1

特願 2003-018631

出願人履歴情報

識別番号 [00003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
氏 名 日産自動車株式会社